

Diss. ETH 5969:ex B

Beitrag zur Photochemie
der
konjugierten Epoxy-ene bzw. Epoxy-inone



ABHANDLUNG

zur Erlangung
des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

HERBERT EICHENBERGER

dipl. Natw. ETH

geboren am 1. Februar 1949

von Beinwil am See (Kt. Aargau)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. O. Jeger, Referent

Prof. Dr. D. Seebach, Korreferent

C. ZUSAMMENFASSUNG

1. Das Epoxy-enon 30 zeigt bei Bestrahlung (E/Z)-Isomerisierung der Enonseitenkette und unter 1,2-Alkylwanderung Ringverengung zu den isomeren 1,5-Aldehydketonen 36 und 37. Des Weiteren wird die Bildung von Furan 34 beobachtet.

Die Nachbestrahlung der Aldehydketone 36 und 37 mit Licht von $\lambda = 254$ nm führt zu einem photostationären Gleichgewicht ($36 \leftrightarrow 37$) und liefert die Decarbonylierungsprodukte 38 und 40. Verwendet man Licht von $\lambda > 280$ nm, so isomerisiert 36 vollständig zu 37, das ausschliesslich zu 38 decarbonyliert.

2. Die Photolyse von 31 zeigt unter π, π^* -Anregung als dominierenden Prozess Isomerisierung zum Enoläther 56. In untergeordnetem Masse tritt die Bildung der Umlagerungsprodukte 57, 58 und 59 sowie der Fragmentierungsprodukte 61, 62 und 63 auf. Bei der n, π^* -Anregung wie auch unter Triplett-Sensibilisierung (Aceton, $\lambda = 254$ nm) hingegen lagert 31 vorwiegend zu den Diketonen 58 und 59 um.

Die Nachbestrahlung der Enone 58 und 59 führt zunächst zur (E/Z)-Isomerisierung und ergibt als Folgereaktionen Oxa-diphenylmethan-Umlagerung ($58 \leftrightarrow 59 \rightarrow 69$), 1,3-Acyl-Verschiebung ($58 \leftrightarrow 59 \rightarrow 60$) sowie eine für solche Systeme ungewöhnliche Decarbonylierung zu 70.

3. Bei der Bestrahlung von 32 in Acetonitril wird gezeigt, dass sich das Epoxy-inon 32 unter Lichtanregung wie ein konjugiertes Epoxy-enon verhält und sich unter C(γ)-O-Bindungsbruch des Oxirans zu der Dicarbonylverbindung 98 umlagert. Bestrahlt man 32 in Pentan, so wird dieses primär gebildete, radikalische Spaltprodukt des Oxirans in Konkurrenz zur Reaktion $32 \rightarrow 98$ durch Wasserstoffeinbau bzw. Anlagerung von

Lösungsmittelradikalen bzw. unter Dimerenbildung abgesättigt. In Lösungsmitteln mit starken H-Donatoreigenschaften wie Isopropanol tritt zudem Desoxygenierung zu 111 und in Alternative zur Oxiranspaltung Photoreduktion der Inoncarbonylgruppe auf. Die Photolyse von 98 in Pentan führt lediglich zur Reduktion der α, β -unges. Inoncarbonylgruppe.

4. Die Epoxide 30, 31 und 32 werden säurekatalytisch mit $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ umgelagert. Dabei wird die Bildung der Fluorhydrine (30 \rightarrow 144 bzw. 32 \rightarrow 148), Isomerisierung unter Alkylwanderung von C(δ) nach C(γ) (30 \rightarrow 36 bzw. 32 \rightarrow 98) und Isomerisierung unter Verschiebung der Isopropyl- bzw. Enongruppe von C(γ) nach C(δ) (31) \rightarrow 145 + 146 bzw. 32 \rightarrow 147) beobachtet.

Abstract

The photochemistry of the acyclic α,β -unsaturated γ,δ -epoxy-enone 31 is determined by C(γ)-O-respectively C(γ)-C(δ)-cleavage of the oxirane. C(γ)-O-scission is induced both by n,π^* and π,π^* -excitation and arises probably from the excited T-state (\rightarrow 57, 58, 59 and 68), but C(γ)-C(δ)-cleavage is observed only on π,π^* -excitation and represents presumably a S_2 -reaction (\rightarrow 56, under fragmentation: 61, 62, 63).

In contrast, the epoxy-enone 30 with H on C(δ) on the oxirane shows only E/Z isomerization of the enone chromophore and C(γ)-O-scission (\rightarrow 36, 37). The non-isolated, unstable Z-enone-epoxid 33 isomerizes by fragmentation to the furane 34 on contact with traces of acid or by heating.

Irradiation of the epoxy-inone 32 (π,π^* or n,π^* -excitation) in acetonitril yields again products of C(δ)-O-scission (\rightarrow 98) and C(γ)-C(δ)-scission (\rightarrow acetone and formation of polymers). Using solvents like benzene, cyclopentane, 2-propanol and dioxane 32 yields only little of 98, but numerous compounds arise by radical processes like H-abstraction, incorporation of the solvent, dimerization and fragmentation (\rightarrow 68, 99 - 113).

In addition the photochemistry of the 1,5-dicarbonyl compounds 36, 37, 58, 59 and 98 as well as the acidic catalyst reactions of the epoxides 30, 31 and 32 have been studied.